

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT/EP 00 / 02211 #3

REC'D 24 MAY 2000

WIPO PCT

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

EP 00 / 2211

Bureau voor de Industriële Eigendom



**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

4

This is to declare that in the Netherlands on September 21, 1999 under No. 1013101,  
in the name of:

**HOOGOVS STAAL B.V.**

in IJmuiden

a patent application was filed for:

"Werkwijze voor het vervaardigen van een kunststof baan ter bekleding van een metalen  
substraat, laminaat met deze kunststof baan , en daarmee vervaardigd produkt of onderdeel",  
("Process for producing a plastic web for coating a metal substrate, laminate comprising this  
plastic web, and product or component produced therewith")

that a right of priority was claimed based on patent application 1011518 filed on  
March 10, 1999 in The Netherlands and that the documents attached hereto correspond with the  
originally filed documents.

Rijswijk, March 20 2000.

In the name of the president of the Netherlands Industrial Property Office

A.W. van der Kruk.

---

UITTREKSEL

---

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een kunststof baan-ter bekleding van een metalen substraat, waarbij als kunststof gebruik gemaakt wordt van polyester.

Volgens de uitvinding wordt de kunststof baan vervaardigd door extrusie van een mengsel van verschillende polyesters.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een laminaat omvattend een metalen substraat en een kunststof laag, waarbij de kunststof laag een hechtlaag omvat die in hoofdzaak bestaat uit een kunststof baan vervaardigd volgens de werkwijze volgens de uitvinding.

Tevens heeft de uitvinding betrekking op produkten en onderdelen vervaardigd van dit laminaat.

**WERKWIJZE VOOR HET VERVAARDIGEN VAN EEN KUNSTSTOF  
BAAN TER BEKLEDING VAN EEN METALEN SUBSTRAAT, LAMINAAT  
MET DEZE KUNSTSTOF BAAN, EN DAARMEE VERVAARDIGD  
PRODUKT OF ONDERDEEL**

5

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een kunststof baan ter bekleding van een metalen substraat, waarbij als kunststof gebruik gemaakt wordt van polyester. De uitvinding heeft tevens betrekking op een laminaat met een dergelijke kunststof baan, en op een produkt of onderdeel dat met dit laminaat vervaardigd is.

10

Om diverse redenen is het vaak gewenst metaal te voorzien van een extra laag in de vorm van een metallische of organische coating. Deze laag kan dienen ter bescherming of verfraaiing van het metaal, afhankelijk van de latere toepassing. Voor verpakingsstaal wordt meestal een combinatie van een metallische en organische bekledingslaag toegepast zodat het beklede materiaal bij het uiteindelijke gebruik goede bescherming biedt aan het verpakte levensmiddel, geen corrosie gaat vertonen en de kwaliteit van het verpakte levensmiddel gehandhaafd blijft.

15

Als metallische deklaag wordt veelal tin of chroom met daarop chroomoxide of een combinatie van deze twee lagen gebruikt. Bij de hieronder beschreven vinding worden goede resultaten behaald op van een dunne laag chroom en chroomoxide voorzien verpakingsstaal (ECCS), maar de toepassing van de vinding is niet beperkt tot dit type verpakingsstaal.

20

Als organische bekledingslaag worden veelal lakken gebruikt. Voorbeelden zijn epoxy en epoxyfenol lakken, polyester lakken en organosol lakken of combinaties hiervan. Soms is bij het gebruik van deze lakken sprake van problemen met vervormbaarheid, met optreden van corrosie of met afgifte van ongewenste stoffen uit de lak aan het verpakte levensmiddel, of met ongewenste uitstoot van oplosmiddelen.

25

Betere resultaten geeft in dit opzicht verpakingsstaal dat is voorzien van een kunststof baan als bekledingslaag. Voorbeelden van kunststoffen die hiervoor toegepast kunnen worden zijn polypropreen, polyetheen, polyamide en polyester. De kunststof baan kan worden aangebracht door deze in een afzonderlijk

30

- 2 -

productieproces te vervaardigen, op te rollen en ter plaatse van de bekledingslijn  
weer af te wikkelen en door warmte en druk op het metaal te laten hechten. Ook kan  
in de bekledingslijn door extrusie een gesmolten dunne baan kunststof worden  
vervaardigd die in gesmolten of reeds gestolde toestand op het metaal wordt  
5 aangebracht.

Een nadeel van het gebruik van een polyester kunststof baan, zoals een baan uit  
PET (polyetheentereftalaat), als bekledingslaag is dat het moeilijk is deze baan zo  
goed aan het verpakingsstaal te laten hechten, dat het beklede metaal daarna nog  
vervormd kan worden, zonder dat de bekledingslaag loslaat of scheurt wanneer het  
10 beklede materiaal aan een (natte) warmtebehandeling onderworpen wordt.

Ook is het nadelig gebleken, dat het moeilijk is om een extra laag op de  
bekledingslaag aan te brengen, die goed genoeg hecht op de tot nu toe gebruikte  
kunststof bekledingslagen. De extra laag is bijvoorbeeld een PVC houdende  
afdichtingsmassa (compound) die algemeen wordt toegepast om een schroefdeksel  
15 luchtdicht op een glazen pot te sluiten.

Tevens is het nadelig dat de meeste polyesters onder invloed van warmte  
kristalliseren. In het produktieproces is een warmtebehandeling vaak nodig,  
bijvoorbeeld bij het uitharden van een bedrukking of een compound. Hierbij treedt  
bij veel polyesters kristallisatie op, hetgeen bij transparante bekledingslagen  
20 resulteert in een ongewenste verkleuring: de laag krijgt een opake, witachtige kleur.

Het is een doel van de uitvinding een werkwijze voor het vervaardigen van een  
kunststof baan ter bekleding van een metalen substraat te verschaffen, waarbij het  
gebruikte polyester een goede hechting aan het metaal verschaft, ook na vervorming  
van het metaal met de bekledingslaag en een (natte) warmtebehandeling.

25 Het is een ander doel een dergelijke werkwijze te verschaffen, waarbij de  
polyester een goede hechting biedt voor een daarop aangebracht PVC houdend  
compound.

Het is nog een ander doel een dergelijke werkwijze te verschaffen, waarmee  
een kunststof laag ontstaat die bij een warmtebehandeling in hoge mate transparant  
30 blijft.

Tevens is het een doel van de uitvinding met behulp van deze werkwijze  
laminaten, produkten en onderdelen te verschaffen die aan een of meer van  
bovenstaande doelen voldoen.

- 3 -

Volgens een eerste aspect van de uitvinding worden een of meer van deze doelen bereikt met een werkwijze van de in de aanhef genoemde soort, waarbij de kunststof baan vervaardigd wordt door extrusie van een mengsel van verschillende polyesters.

5       Gevonden is dat bij een juiste keuze van de samenstellende componenten van de polyesters en een juiste bereidingswijze de problemen met hechting aan staal na vervorming en gebruik, met verkleuring van de bekledingslaag door een warmtebehandeling en met hechting aan PVC houdende compounds opgelost zijn.

---

10       ~~Bij voorkeur is de werkwijze zodanig, dat voor de polyesters copolyesters~~  
gebruikt worden. Met behulp hiervan kunnen de eigenschappen van de polyesterlaag makkelijk gemanipuleerd worden.

Bij voorkeur worden op tereftaalzuur gebaseerde copolyesters gebruikt. Dit is een zeer gebruikelijk type copolyester. Bij meer voorkeur worden copolyesters gebruikt die gevormd zijn op basis van PET. Dit is goed verkrijgbaar.

15       Volgens een voordelige werkwijze wordt als mengsel een mengsel van een wel kristalliseerbaar en een niet kristalliseerbaar polyester gebruikt. Door de verhouding tussen het wel en het niet kristalliseerbare polyester te variëren kunnen de eigenschappen worden aangepast, zodanig dat bijvoorbeeld een goede hechting aan verpakingsstaal of aan een PVC houdende compound, of een goede bestendigheid  
20       tegen een warmtebehandeling verkregen wordt.

Bij voorkeur is de werkwijze zodanig, dat als niet kristalliseerbaar polyester een CHDM (1,4cyclohexaandimethanol) bevattend copolyester gebruikt wordt. Dit polyester met CHDM is zeer geschikt om de eigenschappen van de polyesterlaag te manipuleren.

25       Bij voorkeur wordt het CHDM gemodificeerde copolyester verkregen door reactie van een mengsel van tereftaalzuur, ethyleenglycol (ethaandiol) en CHDM.

Alternatief wordt een werkwijze gebruikt waarbij als niet kristalliseerbaar polyester een PET/PEN copolymeer gebruikt wordt dat verkregen wordt door reactie van een mengsel van tereftaalzuur, naftaleendicarbonzuur en ethyleenglycol  
30       (ethaandiol). Ook andere niet kristalliseerbare polyesters komen in aanmerking om de beschreven effecten te verkrijgen.

Bij voorkeur wordt een mengsel gebruikt met een niet kristalliseerbare gewichtsfractie die groter is dan 6 %. Bij een lager percentage is de hechting in veel

- 4 -

gevallen onvoldoende wanneer de kunststofbaan een latere warmtebehandeling en/of substantiële vervorming ondergaat.

Bij voorkeur wordt een mengsel gebruikt met een niet kristalliseerbare gewichtsfractie die kleiner is dan 90 %. Een te hoog percentage niet kristalliseerbaar polymeer leidt in een aantal gevallen tot ongewenste vervorming van de kunststofbaan op een metalen substraat, waardoor rimpels ontstaan, waardoor het laminaat niet bruikbaar is als ondergrond voor bijvoorbeeld met thermisch uithardende inkt bedrukte schroefdeksels.

~~Op voordelige wijze wordt een mengsel gebruikt met een niet kristalliseerbare gewichtsfractie die ongeveer 25 % of groter is. Hiermee wordt een behoorlijk goede hechting aan PVC houdende compounds verkregen.~~

Op voordelige wijze wordt een mengsel gebruikt met een niet kristalliseerbare gewichtsfractie die ongeveer 33 % of groter is. Hiermee wordt een kunststof baan verkregen die bij een warmtebehandeling in hoge mate transparant blijft; voor een sterilisatiebehandeling is een aanmerkelijk hoger percentage nodig.

Een goede hechting aan PVC houdende compounds wordt verkregen wanneer een mengsel gebruikt wordt met een niet kristalliseerbare gewichtsfractie die ongeveer 50 % of groter is, wanneer het met kunststof beklede metaal hooguit gepasteuriseerd wordt.

Voor sterilisatietoepassingen wordt bij voorkeur een mengsel gebruikt met een niet kristalliseerbare gewichtsfractie die ongeveer 66 % of groter is.

Zeer goede hechting aan compounds wordt verkregen wanneer een mengsel gebruikt wordt met een niet kristalliseerbare gewichtsfractie die ongeveer 75 % of groter is.

Bij het bovenstaande dient bedacht te worden dat het altijd gewenst is de hoeveelheid niet kristalliseerbaar polymeer in het mengsel zo laag mogelijk te houden, aangezien niet kristalliseerbaar polymeer veel duurder is dan kristalliseerbaar polymeer.

Volgens een tweede aspect van de uitvinding is voorzien in een laminaat omvattend een metalen substraat en een kunststof laag, waarbij de kunststof laag een hechtlaag omvat, waarbij de hechtlaag in hoofdzaak bestaat uit een kunststof baan vervaardigd volgens de boven omschreven werkwijze. Het laminaat bezit aldus een goede hechting tussen het metalen substraat en de kunststof laag.



- 5 -

Bij voorkeur is het laminaat zodanig opgebouwd, dat de kunststof laag een toplaag omvat, waarbij de toplaag in hoofdzaak bestaat uit een kunststof baan vervaardigd volgens de boven omschreven werkwijze. De toplaag bezit hierdoor een goede hechting voor een PVC houdende compound.

5 Volgens een voordelige uitvoering bezit de kunststof laag van het laminaat een hechtlaag en een toplaag, waarbij tussen de hechtlaag en de toplaag een tussenlaag aanwezig is, waarbij de tussenlaag in hoofdzaak bestaat uit een kunststof baan, die is vervaardigd door extrusie van een polyester. Aangezien de toplaag en de hechtlaag vooral een hechtende functie bezitten en daarom dun kunnen zijn, is een tussenlaag  
10 gewenst om de kunststof laag voldoende dikte en sterkte te geven. Om de kunststof laag in één keer te kunnen extruderen moet de tussenlaag eveneens te extruderen zijn.

Het is mogelijk de tussenlaag te vervaardigen volgens de boven omschreven werkwijze.

15 Daarbij is de tussenlaag bij voorkeur vervaardigd uit een mengsel met een niet kristalliseerbare gewichtsfractie die ongeveer 10 % of groter is. Bij voorkeur is deze gewichtsfractie ongeveer 33 % of groter. Ook hier geldt dat de hoeveelheid niet kristalliseerbaar polymeer zo laag mogelijk gehouden wordt, vanwege de kosten. Voor een sterilisatiebehandeling dient een hoger percentage gebruikt te worden.

20 Met het laminaat kunnen bijvoorbeeld schroefdeksels, kroonkurken en easy open ends vervaardigd worden, maar ook verpakkingen en onderdelen daarvan, zoals de bodem, de deksel of de romp, een diepgetrokken en/of wandgestrekte bus, een bodem, kap, wand of ventielschotel van een spuitbus, dan wel een bakje of tray, etc.

Volgens een derde aspect van de uitvinding is verschaft een onderdeel  
25 vervaardigd van een laminaat zoals hierboven omschreven, waarbij op de toplaag van de kunststof laag van het laminaat een PVC houdende compound is aangebracht.

Hierbij is bij voorkeur de niet kristalliseerbare gewichtsfractie in de toplaag ongeveer 25 % of groter. Hiermee zijn goede hechtingsresultaten te behalen tussen de toplaag en de PVC houdende compound.

30 Bij voorkeur is de gewichtsfractie ongeveer 35 % of groter. De hechtingsresultaten zijn dan beter.

Teneinde het onderdeel aan een pasteurisatie of een dergelijke warmtebehandeling te kunnen onderwerpen, is de niet kristalliseerbare

- 6 -

gewichtsfractie echter bij voorkeur 50 % of hoger om met zekerheid een goede hechting te verkrijgen.

Voor sterilisatietoepassingen is de genoemde gewichtsfractie bij voorkeur ongeveer 66 % of hoger. Voor alle onderzochte PVC houdende compounds is de  
5 hechting dan goed.

Gebleken is echter dat de benodigde gewichtsfractie aan niet kristalliseerbaar polyester in de toplaag afhankelijk is van de gebruikte compound, zodat het minimaal vereiste percentage bepaald moet worden aan de hand van de toegepaste  
compound.

10 De uitvinding zal in het navolgende nader worden toegelicht.

Uit experimenten is gebleken dat met name een mengsel van bijvoorbeeld twee soorten polyester interessant is voor het vervaardigen van kunststof bekleed metaal, bijvoorbeeld verpakingsstaal. Dit is bijvoorbeeld een mengsel van kristalliseerbare PET, hierna te noemen PET A, en niet kristalliseerbaar PET, hierna te noemen PET  
15 B. Een voorbeeld van een geschikt type PET voor PET A is Eastapak 9921w van Eastman Chemical Company. Een voorbeeld van een geschikt type PET voor PET B is Eastar PETG 6763, ook geleverd door Eastman Chemical Company.

Er is een aantal PET coatings aangebracht met hecht-, tussen- en toplagen waarin verschillende hoeveelheden PET B zijn bijgemengd bij PET A.

20 Drie typen polyester en mengsels daarvan zijn getest. Hier zal worden aangegeven wat de karakteristieken van de verschillende typen zijn. De twee typen polymeer zijn de eerder gedefinieerde PET A en PET B. Van deze twee typen zijn mengsels gemaakt. Deze beide typen zijn co-polymeren van de 'normale' PET waarbij bij de synthese een hoeveelheid ethylcendiol is vervangen door 1,4  
25 cyclohexaandimethanol (in dit document verder overal aangeduid als CHDM). PET A bevat een zeer laag gehalte CHDM, een hierna te noemen PET C een groter gehalte en PET B een nog hoger gehalte CHDM. PET C is volledig gecopolymeriseerd en heeft een maximaal te bereiken kristalliniteit die lager ligt dan die van PET A. Voor PET C is Eastar PETG 15086 gebruikt. Een dergelijk  
30 copolymeer heeft duidelijk andere eigenschappen dan een mengsel van PET A en PET B. Deze PET soorten en mengsels daarvan zijn als bekledingslaag op het substraat aangebracht.

De productcodes van de gebruikte kunststof beklede producten en de

- 7 -

bijbehorende kunststof-samenstelling zijn in onderstaande tabel weergegeven (alle percentages zijn gewichtspercentages)

code	Hechtlaag	Tussenlaag	Toplaag	staalbasis
TP628A	PET A			0.21 mm ECCS, T61CA
TP628B	PET C			0.21 mm ECCS, T61CA
P 064	100% PET B	PET A	100% PET B	0.21 mm ECCS, T61CA
P 076	33% PET B	PET A	100% PET B	0.21 mm ECCS, T61CA
P 077	100% PET B	PET A	33% PET B	0.21 mm ECCS, T61CA
P 078	66% PET B	PET A	100% PET B	0.21 mm ECCS, T61CA
P 079	100% PET B	PET A	66% PET B	0.21 mm ECCS, T61CA
P 080	100% PET B	PET A	100% PET B	0.21 mm ECCS, T61CA
P 086	100% PET B	PET A	100% PET B	0.155 mm ECCS, DR620CA
P 087	50% PET B	PET A	33% PET B	0.155 mm ECCS, DR620CA
P 088	50% PET B	PET A	50% PET B	0.155 mm ECCS, DR620CA
P 089	50% PET B	33% PET B	50% PET B	0.155 mm ECCS, DR620CA
P 090	75% PET B	PET A	66% PET B	0.155 mm ECCS, DR620CA

- 5 Het percentage PET A in hecht-, tussen- en toplaag is 100 verminderd met het aangeduide percentage PET B. Bij varianten TP628A en TP628B was een eenlaags coating aangebracht.

Van de varianten zijn P076 - P080 en P086 - P090 gebruikt voor hechtingstesten.

Gelakt blik is bij de compoundtesten als referentiemateriaal meegenomen.

10 Specificaties:

- staalbasis: 0.24 mm T57CA
- vertinning: 2.8/2.8 g/m<sup>2</sup>
- passivering: 311 (ca. 5 mg/m<sup>2</sup> Cr)
- laksysteem (hechtlak: ca. 5 g/m<sup>2</sup> en toplak: ca. 12 g/m<sup>2</sup> zoals gebruikelijk wordt toegepast voor schroefdeksels).

15

Om de compoundhechting direct na aanbrengen te testen, wordt op de te onderzoeken bekledingsvariant een laag compound aangebracht en uitgehard in een hete luchtoven bij geëigende omstandigheden. Het monster wordt in smalle stroken geknipt waarna met een mes een stukje van de aangebrachte compound wordt losgesneden. Met het vrijliggende substraat en het losgesneden deel van de

20

- 8 -

compound als aangrijpingspunt wordt vervolgens in een trekbank een 180° peltest uitgevoerd. De hechting van de compound is uitstekend als de compoundlaag breekt tijdens de peltest en voldoende indicen de pelwaarde groter is dan 1 N/mm.

Om de compoundhechting na sterilisatie vast te stellen wordt na het  
5 aanbrengen en uitharden van de compound het gehele monster in een hoge druk pan met hierin gedemineraliseerd water geplaatst. De pan wordt opgewarmd tot een temperatuur van 121°C waarna het monster gedurende 1 uur bij deze temperatuur wordt gesteriliseerd. Na afkoelen wordt het monster weer in smalle stroken geknipt en door onderdompeling in demi water vochtig gehouden ~~totdat kort daarna volgens~~  
10 de hierboven beschreven procedure een peltest wordt uitgevoerd.

In eerste instantie werd geprobeerd deze test uit te voeren als hechtingstest voor de compound. Het bleek dat de hechting van de compound aan het PET sterker was dan de hechting van PET aan ECCS. Deze methode bleek dus geschikt te zijn om de hechting aan ECCS te bepalen.

15 Om de hechting na sterilisatie te bepalen wordt gebruik gemaakt van het (bijzondere) fenomeen dat het mogelijk is een uitstekende hechting te verkrijgen tussen uitgeharde PVC houdende compound en een toplaag van 100% PET B. De procedure is als volgt.

Op de stroken materiaal met daarop reeds uitgeharde compound worden iets  
20 bredere stroken van P064 gelegd. Deze *sandwich* wordt tussen twee roestvaststalen platen gelegd, welke op de vier hoekpunten worden vastgezet met een bout en moer (handvast aangedraaid). Het geheel wordt in een hogedruk pan met demiwater geplaatst en opgewarmd. Na het bereiken van 121°C (1 bar overdruk), wordt nog 1 uur gesteriliseerd. Na afkoelen worden de op elkaar geplaatste monsters uit de  
25 houder genomen en in een bekeerglas met water geplaatst om de monsters vochtig te houden (laten drogen geeft i.h.a. een verbetering van de hechting). Voor het pellen wordt nu wederom een insnede gemaakt tussen de compound en het te testen beklede materiaal. Dan worden de uiteinden van het testen monsterplaatje en het steunplaatje van P064 in de testbank ingeklemd. Vervolgens wordt op dezelfde wijze als  
30 hierboven beschreven is, een 180° peltest uitgevoerd.

De met deze methode bepaalde hechting is een maat voor hechting in natte toestand en geeft dus een indicatie van de hechting op bijvoorbeeld de binnenzijde van een gesteriliseerde verpakking.

- 9 -

Er is een groot verschil in bereikbare hechting tussen compound en bekledingslaag tussen de geteste mengsels van de varianten PET A en PET B, en PET C (co-polymeer).

PET A (TP628A) en PET C (TP628B) vertonen nauwelijks hechting aan een PVC houdende compound. In beide gevallen is sprake van sterk onvoldoende hechting in droge toestand. Deze varianten zijn niet geschikt voor toepassing als coating voor de binnenzijde van schroefdeksels (krachten gemeten van circa 0.1-0.2 N/mm; de pelkracht ligt wenselijk boven 1 N/mm).

In principe is een zeer goede hechting te verkrijgen tussen PVC houdende compound en een toplaag bestaande uit een mengsel van PET A en PET B. Er zijn een aantal PVC houdende compounds getest. Sommige van de compounds zijn (volgens de leverancier) met name geschikt voor pasteurisatie, andere typen voor sterilisatie toepassingen. Compounds van verschillende leveranciers zijn getest. Zoals uit de tabel met de testresultaten wat betreft de compoundhechting onmiddellijk na aanbrengen blijkt, hangt van de geteste compound af welk percentage PET B nodig is.

*Hechting van enkele compounds op de geteste varianten onmiddellijk na aanbrengen*

Variantcode	Compound 1	Compound 2	Compound 3	Compound 4
P064	breuk	breuk	niet getest	niet getest
P077	matige hechting	breuk	niet getest	niet getest
P079	breuk	breuk	niet getest	niet getest
P086	niet getest	niet getest	breuk	breuk
P087	breuk	breuk	geen hechting	geen hechting
P088	breuk	breuk	breuk	sterke hechting
P089	breuk	breuk	breuk	breuk
P090	breuk	breuk	breuk	breuk

Compound 1: compound van leverancier A geschikt voor pasteurisatie (vette levensmiddelen)  
 Compound 2: compound van leverancier A voor sterilisatietoepassingen (vette levensmiddelen)  
 Compound 3: compound van leverancier B geschikt voor hot fill en pasteurisatie toepassingen  
 Compound 4: compound van leverancier B geschikt voor sterilisatietoepassingen

Indien breuk bij het afpellen optreedt is de compoundhechting optimaal. Indien onmiddellijk na aanbrengen een goede hechting werd verkregen (breuk in de compound bij het afpellen), bleek in alle gevallen na sterilisatie of pasteurisatie de hechting van de compound aan de PET bekledingslaag groter dan van de bekledingslaag aan het ECCS. Een goede compoundhechting ook na pasteurisatie of

- 10 -

sterilisatie is essentieel voor een succesvol toepassen van deze materialen daar  
vrijwel altijd een dergelijke behandeling wordt toegepast.

In alle gevallen werd gevonden dat de geteste compounds op TP628A en  
TP628B sterk onvoldoende hechting vertoonden. Van deze varianten heeft variant  
5 TP628B (PET C) een iets minder slechte hechting, maar nog steeds onvoldoende  
hechting aan PVC houdende compound.

Voor non-processable/pasteurisatie toepassingen is  $\geq 50\%$  PET B in de  
toplaag voldoende om goede compoundhechting met alle geteste compounds te  
krijgen. Voor sterilisatie toepassingen is een hoger percentage noodzakelijk:  $\geq 66\%$   
10 PET B in de toplaag. Bij deze concentraties PET B zijn alle geteste compounds  
geschikt. Echter, voor beide gevallen geldt dat, afhankelijk van het gebruikte  
compound, lagere percentages ook goede resultaten kunnen opleveren. Door gebruik  
te maken van specifieke compounds voor specifieke toepassingen kunnen dus lagere  
percentages PET B in de toplaag gebruikt worden.

15 Door het monster aan een referentiemonster met hierop aangebrachte  
compound te sealen, kan de kracht worden bepaald die nodig is om de compound los  
te trekken. Als de hechting van de compound aan de PET groot genoeg is, wordt niet  
de compoundhechting aan het kunststof gemeten maar de hechting van de kunststof  
laag aan het staal. Deze is onder natte omstandigheden lager dan de hechting onder  
20 droge omstandigheden. In de tabel zijn een aantal resultaten weergegeven.

Variantcode	F <sub>gem</sub> compound 1 N/mm	F <sub>gem</sub> compound 2 N/mm	hechtlaag
P064	2.5; 2.6	1.7; 1.7	PET B
P076	1.2; 3.0	0.1*; 0.3*	33 % PET B
P077	2.4; 2.4	1.6; 1.6	PET B
P078	2.8; 3.1	0.4*; 2.1, 0.6*, 0.7*	66 % PET B
P079	2.6; 2.8	1.7; 1.7	PET B
P080	2.3; 2.5	0.9; 1.2	PET B
P088	n.b.	0.5*, 0.3*	50% PET B
P089	n.b.	0.3*, 0.2*	50% PET B
P090	n.b.	0.6, 1.0	75% PET B
lak. Ref	2.2; 2.3	2.6; 1.4, 1.8, 1.3	
*: geen of nauwelijks hechting, n.b.: niet bepaald			

- 11 -

Het beeld van de coating met hechtlaag 100 % PET B is vrij consistent, hoewel de beide typen compound een verschillend effect geven op de hechting.

Bij de varianten met een hechtlaag met 33% PET B treedt wat meer spreiding op. Duidelijk is dat de hechting aan staal bij gebruik van compound 2 aanzienlijk lager  
5 (onvoldoende) is. Dit effect wordt ook gevonden bij gebruik van compound 1, hoewel hier een minder sterk effect optreedt. Bij compound 1 lijkt de hechting in alle gevallen voldoende te blijven.

De relatie tussen de hoeveelheid PET B in de hechtlaag en de hechting aan het  
~~ECES (onder natte omstandigheden) gemeten met compound 2, kan beschreven~~  
10 worden volgens de formule

$$Pel\ sterkte = 1,4 \cdot 10^{-4} * P^2$$

waarin P het percentage PET B in de hechtlaag is en de pelsterkte wordt uitgedrukt  
15 in N/mm.

In het geval van compound 1 liggen de gemeten waarden veel hoger. Verschil tussen de twee typen is dat compound 2 een sterilisatie compound is, terwijl compound 1 meer geschikt is voor hot fill en pasteurisatie. In dit geval kan de relatie beschreven worden met de vergelijking

20

$$Pel\ sterkte = \ln P - 1.96$$

Een duidelijke conclusie uit deze metingen is dat verschillende compounds tot een verschillende hechting leiden. Voor bepaalde toepassingen zijn lage gehalten van  
25 PET B mogelijk.

De toplaag van een PET coating (m.n. bestemd voor schroefdeksels) moet een goede hechting aan een PVC bevattende compound hebben. Hechting van PET aan een PVC is moeilijk te realiseren. Over het algemeen wordt aangenomen dat PET niet hecht aan PVC. Bekende oplossingen om de hechting aan compound te  
30 verbeteren zijn vrij complex en maken in sommige gevallen gebruik van PVC houdende lagen. Met de hier beschreven methode van het mengen van een kristalliseerbare en een niet kristalliseerbare PET wordt op een eenvoudige manier een zeer goede hechting verkregen.

- 12 -

Voor de tussenlaag is bij transparante bekledingslagen van belang dat het uiterlijk van de laag niet zichtbaar verandert door (droge) warmtebehandelingen. Gebleken is dat bij de normaal toegepaste kristalliseerbare polyesters zoals PET A door een warmtebehandeling een ongewenste verkleuring optreedt. Gevonden is dat bij het gebruik van een polyesterlaag bestaande uit een mengsel van voornamelijk kristalliseerbaar (PET A) en deels niet-kristalliseerbaar polyester (PET B), geen verandering van uiterlijk waarneembaar is bij gebruik als transparante bekledingslaag voor metalen die nog een warmtebehandeling dienen te ondergaan (bijv. voor het uitharden van een compound of een bedrukking).

10 Het blijkt dat bij sterilisatie en pasteurisatie de hechting van een PET A of PET C onvoldoende is om een geschikt materiaal te verkrijgen voor gebruik als basismateriaal voor metalen verpakkingen.

De hechting van PET aan staal wordt sterk verbeterd door een mengsel van PET B en PET A te gebruiken. Een te hoog percentage PET B leidt tot ongewenste vervorming van de coating (vorming van rimpels) waardoor het laminaat niet bruikbaar is als materiaal voor met name met thermisch uithardende inkt bedrukte schroefdeksels.

Vergelijking tussen PET C en een mengsel van PET B en PET A geeft het belang aan van het kiezen van een mengsel. Zo is bijvoorbeeld compoundhechting aan PET C absoluut onvoldoende.

Dit betekent dat ook andere polyesters die een niet kristalliseerbaar karakter hebben een gelijk effect zullen opleveren, bijvoorbeeld gecopolymeriseerd PET waarin ca. 15% van de gewichtsfractie tereftaalzuur is vervangen door naftaleendicarbonzuur, bij voorkeur 2,6 naftaleendicarbonzuur. De zuivere polyester van naftaleendicarbonzuur en ethyleenglycol (PEN) heeft als bijkomend voordeel zeer goede barrière-eigenschappen.

Begrepen zal worden, dat de bovenstaande voorbeelden de uitvinding geenszins beperken. De beschermingsomvang wordt bepaald door de navolgende conclusies.



**CONCLUSIES**

1. Werkwijze voor het vervaardigen van een kunststof baan ter bekleding van een metalen substraat, waarbij als kunststof gebruik gemaakt wordt van polyester, met het kenmerk, dat de kunststof baan vervaardigd wordt door extrusie van een mengsel van verschillende polyesters.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat voor de polyesters copolyesters gebruikt worden.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat op tereftaalzuur gebaseerde copolyesters gebruikt worden.
4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat copolyesters worden gebruikt die gevormd zijn op basis van PET.
5. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat als mengsel een mengsel van een wel kristalliseerbaar en een niet kristalliseerbaar polyester gebruikt wordt.
6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat als niet kristalliseerbaar polyester een CHDM (1,4cyclohexaandimethanol) bevattend copolyester gebruikt wordt.
7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat het CHDM gemodificeerde copolyester verkregen wordt door reactie van een mengsel van tereftaalzuur, ethyleenglycol (ethaandiol) en CHDM.
8. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat als niet kristalliseerbaar polyester een PET/PEN copolymeer gebruikt wordt dat verkregen wordt door reactie van een mengsel van tereftaalzuur, naftaleendicarbonzuur en ethyleenglycol (ethaandiol).

- 14 -

9. Werkwijze volgens een der conclusies 5 - 8, met het kenmerk, dat een mengsel gebruikt wordt met een niet kristalliseerbare gewichtsfractie die groter is dan 6%.
- 5 10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat een mengsel gebruikt wordt met een niet kristalliseerbare gewichtsfractie die kleiner is dan 90 %.
11. Werkwijze volgens conclusie 9 of 10, met het kenmerk, dat een mengsel gebruikt wordt met een niet kristalliseerbare gewichtsfractie die ongeveer 25 %  
10 of groter is.
12. Werkwijze volgens een der conclusies 9 - 11, met het kenmerk, dat een mengsel gebruikt wordt met een niet kristalliseerbare gewichtsfractie die ongeveer 33% of groter is.
- 15 13. Werkwijze volgens een der conclusies 9 - 12, met het kenmerk, dat een mengsel gebruikt wordt met een niet kristalliseerbare gewichtsfractie die ongeveer 50 % of groter is.
- 20 14. Werkwijze volgens een der conclusies 9 - 13, met het kenmerk, dat een mengsel gebruikt wordt met een niet kristalliseerbare gewichtsfractie die ongeveer 66% of groter is.
- 25 15. Werkwijze volgens een der conclusies 9 - 14, met het kenmerk, dat een mengsel gebruikt wordt met een niet kristalliseerbare gewichtsfractie die ongeveer 75 % of groter is.
- 30 16. Laminaat omvattend een metalen substraat en een kunststof laag, met het kenmerk, dat de kunststof laag een hechtlaag omvat, waarbij de hechtlaag in hoofdzaak bestaat uit een kunststof baan vervaardigd volgens de werkwijze van een van de conclusies 1 - 15.

- 15 -

17. Laminaat omvattend een metalen substraat en een kunststof laag, met het kenmerk, dat de kunststof laag een toplaag omvat, waarbij de toplaag in hoofdzaak bestaat uit een kunststof baan vervaardigd volgens de werkwijze van een van de conclusies 1 - 15.
- 5 18. Laminaat volgens conclusie 16 en 17, met het kenmerk, dat tussen de hechtlaag en de toplaag een tussenlaag aanwezig is, waarbij de tussenlaag in hoofdzaak bestaat uit een kunststof baan, die vervaardigd is door extrusie van een polyester.
- 
- 10 19. Laminaat volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat de tussenlaag vervaardigd is volgens de werkwijze van een van de conclusies 1 - 8.
- 15 20. Laminaat volgens conclusie 19, met het kenmerk, dat de tussenlaag vervaardigd is uit een mengsel met een niet kristalliseerbare gewichtsfractie die ongeveer 10 % of groter is.
- 20 21. Laminaat volgens conclusie 20, met het kenmerk, dat de tussenlaag vervaardigd is uit een mengsel met een niet kristalliseerbare gewichtsfractie die ongeveer 33 % of groter is.
22. Schroefdeksel vervaardigd van een laminaat volgens een der conclusies 16 - 21.
- 25 23. Kroonkurk vervaardigd van een laminaat volgens een der conclusies 16 - 21.
24. Easy open end vervaardigd van een laminaat volgens een der conclusies 16 - 21.
- 30 25. Onderdeel vervaardigd van een laminaat volgens een der conclusies 17 - 21, waarbij op de toplaag van de kunststof laag van het laminaat een PVC houdende compound is aangebracht.

- 16 -

26. Onderdeel volgens conclusie 25-- waarbij -- de -- niet -- kristalliseerbare --  
gewichtsfractie in de toplaag ongeveer 25 % of groter is.
27. Onderdeel volgens conclusie 25, waarbij genoemde gewichtsfractie ongeveer  
5 35 % of groter is.
28. Onderdeel volgens conclusie 27, waarbij genoemde gewichtsfractie ongeveer  
50 % of groter is.
- 
- 10 29. Onderdeel volgens conclusie 28, waarbij genoemde gewichtsfractie ongeveer  
66 % of groter is.